

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-025530

(43)Date of publication of application : 27.01.1998

(51)Int.CI.

C22C 19/07
H01F 1/00
H01F 1/16
H01F 5/00
// H01Q 17/00

(21)Application number : 09-041202

(71)Applicant : ALPS ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 25.02.1997

(72)Inventor : OMINATO KUMIKO
HATAUCHI TAKASHI
HASEGAWA NAOYA
HAYAKAWA YASUO
MAKINO TERUHIRO

(30)Priority

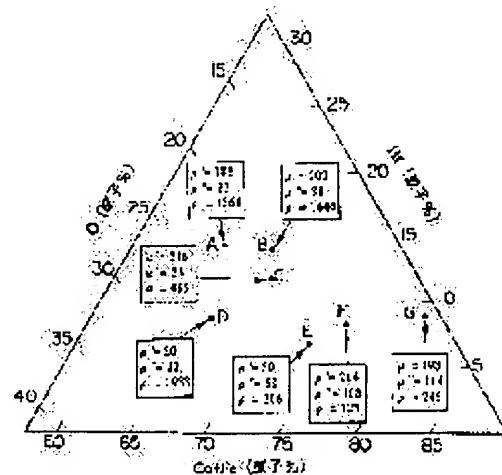
Priority number : 08 37963 Priority date : 26.02.1996 Priority country : JP

(54) SOFT MAGNETIC ALLOY FOR HIGH FREQUENCY USE, AND FLAT MAGNETIC DEVICE, ANTENNA, AND WAVE ABSORBER USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a soft magnetic alloy having high specific resistivity required of magnetic material for high frequency use, etc., and increased in magnetic permeability in a high frequency band and also to provide flat magnetic device, antenna, and wave absorber which are produced by using the soft magnetic alloy.

SOLUTION: This alloy is constituted essentially of crystalline phases of ≤ 30 nm average crystalline grain size, having face-centered cubic structure or body-centered cubic structure or mixture thereof, and ferromagnetic amorphous phases surrounding the crystalline phases. At this time, the crystalline phases have a composition composed essentially of Co and further containing, as main components, one or ≥ 2 elements T selected from the group consisting of Fe, Ni, Pd, Mn, and Al. Further, the amorphous phases have a composition containing one or ≥ 2 elements M selected from the group consisting of Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, and rare earth elements, O, at least one or more kinds among the oxides of the elements M, Fe, and the elements T.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted

[registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention shows high permeability in a high-frequency band, and relates to the soft magnetism alloy for RFs, the flat-surface mold magnetic cell (the transformer, inductor) and antenna using it, and wave absorber of low loss.

[0002]

[Description of the Prior Art] With the miniaturization of a magnetic cell, and high-performance-izing, it has high saturation magnetic flux density upwards, and the permeability in a frequency band hundreds of MHz or more is high, and the soft magnetism alloy which has high specific resistance is called for. Although many alloys which use Fe or Fe as a principal component as a magnetic material which has high saturation magnetic flux density conventionally were known, when the magnetic film of these Fe system alloys was created with membrane formation techniques, such as a spatter, although saturation magnetic flux density was high, its coercive force was large, and it was difficult for specific resistance to become small and to obtain good soft magnetic characteristics. Moreover, one of the causes of the permeability fall in high frequency has loss by generating of an eddy current. In order to prevent the eddy current loss which is the cause of decline in this RF permeability, to attain thin-film-izing and high resistance-ization of a thin film is desired. However, the soft magnetism alloy which raised specific resistance is called for, it being very difficult to raise specific resistance, with magnetic properties maintained, and the specific resistance of the soft magnetism thin film of alloy systems, such as Sendust and an amorphous alloy, being as small as 100 [dozens -] and dozens of micro ohm-cm extent, and securing the saturation magnetic flux density more than 0.5T (tesla) at least. Moreover, when obtaining an alloy as a thin film, it is still more difficult to obtain good soft magnetic characteristics under the effect of generating of magnetostriction etc.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] From such a background, this invention persons develop the soft magnetic materials of a Fe-M-O system (however, inside [it is 4a, 5a group element, or rare earth elements] shows kinds or those mixture at least, and Element M has the presentation of $50 \leq Fe \leq 70$, $5 \leq M \leq 30$, and $10 \leq O \leq 30$ (40)), and are doing patent application in the publication-number No. 316748 [six to] specification. According to the soft magnetic materials of this system, there was little eddy current loss in a RF field at one with high (215.3-133709 micro ohm-cm) specific resistance, high permeability could be obtained in the RF field, saturation magnetic flux density could acquire the high value beyond 0.5T (before or after 0.7 - 1.5T), and coercive force was also low (0.8 - 4.0 Oe). However, although there are two values, the real part (μ') of permeability and the imaginary part (μ'') of permeability, and it is desired for the value of real part to be high for the application of a transformer, an inductor, or an antenna, and for the value of imaginary part to be low in order to express permeability generally. What [can make the value of the real part (μ') of permeability a high value in a high frequency band hundreds of MHz or more if it is in the soft magnetism alloy thin film of a Fe-M-O system] It becomes large so that the imaginary part of permeability may exceed the value of the real part of permeability, and the value of (real part of permeability)/(imaginary part of permeability), i.e., the value of Q (figure of merit) expressed with $(\mu')/(\mu'')$, comes to be less than 1, and there is a problem to which loss becomes large.

[0004] Although it is known that the ignition-magneto plan cutting tool to whom it is expressed with empirical formulas, such as Ba₃Co₂Fe 54O₄₁ (it is generally written as Co₂Z etc.), as this kind of a bulk material shows high Q value in a RF field, even if it is in this thing, as shown in drawing 14, in a 1GHz RF field, the value of Q becomes 1, and there is a problem on which loss increases in the high frequency band beyond it. On the other hand, it is in the inclination for a GHz band to be used further, in a communication link-related field (Personal Handyphone System: PHS) etc. Moreover, although the inductor of an air core is now used as components, it is thought that the demand to the ingredient which occupancy area is large, and there are needs miniaturized by using a magnetic thin film for a core, and has prospective still higher Q value increases. Moreover, it is in the same situation also in an antenna ingredient. Although it is desired for the imaginary part (μ'') of permeability to be high as a wave absorber in the frequency band of an electric wave to absorb, conventionally which is shown in drawing 14, with an ingredient, the value of the imaginary part of permeability is in the inclination to fall rapidly, from 1GHz in the upper band, and there is a problem unsuitable for the wave absorber of a GHz band with an ingredient such conventionally.

[0005] It was made in order that this invention might solve said technical problem, and it has specific resistance high as

magnetic materials for RFs etc., and is in offering offering a soft magnetism alloy with high permeability in a high-frequency band and the flat-surface mold magnetic cell using it, a wave absorber, and an antenna.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The soft magnetism alloy for RFs of this invention uses Co as a principal component. Fe, nickel, Pd, The crystal phase of 30nm or less of diameters of average crystal grain with which the face centered cubic structure, the body-centered cubic structure, or both who consider as a major component mixed a kind or two sorts or more of elements T chosen from Mn and aluminum, It becomes at least considering more than a kind, and Fe and the ferromagnetic amorphous phase containing Element T of the oxide of Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo and W which enclose these crystal phases, a kind chosen from rare earth elements or two or more sorts of elements M and O, and Element M as a subject. In this invention, the diameter of average crystal grain of an alloy is set to 7nm or less. This invention shall consist said soft magnetism alloy for RFs of the following presentation.

xMyQzXwZs, however T Fe, nickel, Pd, (Co1-cTc) They are a kind or two sorts or more of elements chosen from Mn and aluminum. M Ti, They are a kind or two sorts or more of elements chosen from Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, and rare earth elements. Q is a kind or two sorts or more of elements chosen from O, N, C, and B. c which X is a kind of Si or the Cr(s) or two sorts of elements, and Z is a kind of the elements of Au, Ag, and a platinum group or two sorts or more of elements, and shows a presentation ratio $0.05 \leq c \leq 0.5$, and y, z, w and s are at%, the relation of $3 \leq y \leq 30$, $7 \leq z \leq 40$, $0 \leq w \leq 20$, and $0 \leq s \leq 20$ is satisfied, and the remainders are x and an unescapable impurity.

[0007] In said presentation, this invention is still more desirable, when said presentation ratios y and z are set to $5 \leq y \leq 20$ and $10 \leq z \leq 30$ at at%. This invention is more desirable when said element T is set to Fe. In this invention, it has uniaxial magnetic anisotropy in the crystal face of said soft magnetism alloy for RFs, and the anisotropy field is carried out to more than 10 Oe. In this invention, specific resistance was made into 200micro ohm-cm, and specific resistance was made into 400micro ohm-cm. In this invention, the resonance frequency of said soft magnetism alloy for RFs is set to 2GHz or more. In this invention, as for said soft magnetism alloy for RFs, the amorphous phase forms 30% or more of area of all organizations immediately after membrane formation. Moreover, the above-mentioned soft magnetism alloy for RFs is desirable as the flat-surface mold magnetic cell equipped with the core of this alloy, an antenna, and a wave absorber.

[0008]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained further below at a detail. In the soft magnetism alloy for RFs of this invention, Co and Element T are principal components and Co, and Fe and nickel are elements which bear magnetism. In order to obtain especially high saturation magnetic flux density, many contents of Co and Fe are so desirable that there are, but if the content of Co and Fe is lessened too much, saturation magnetic flux density will become small. Moreover, Co has the operation which enlarges uniaxial magnetic anisotropy. a kind or two sorts or more of elements chosen from Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, and W, and rare earth elements (namely, Sc and Y belonging to 3a group of a periodic table --) Or since it is compatible in soft magnetic characteristics and high resistance, the element M which are a kind or two sorts or more of elements chosen from lanthanoidses, such as La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Td, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu, is required. It is easy to combine these with oxygen, and an oxide is formed by joining together. Specific resistance can be raised by adjusting the content of this oxide. On the other hand, if it considers as the presentation range of the invention in this application, high specific resistance can be obtained, eddy current loss can be reduced by raising specific resistance, decline in RF permeability can be controlled, and a RF property can be improved.

[0009] Next, Element T (a kind or two sorts or more of elements chosen from Fe, nickel, Pd, Mn, and aluminum) stabilizes the face centered cubic structure (fcc structure) of Co. Moreover, although Element Z (a kind of the elements (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) of Au, Ag, and a platinum group or two sorts or more of elements) raises the corrosion resistance of an invention-in-this-application alloy, if the content exceeds 20at(s)% (atomic %), soft magnetic characteristics (permeability) will deteriorate. In order to maintain high saturation magnetic flux density, securing good soft magnetic characteristics, it is desirable to consider as the range of $3 \leq M \leq 30$, $7 \leq Q \leq 40$, $0 \leq X \leq 20$, and $0 \leq Z \leq 20$ at at%. Furthermore, in order to obtain certainly good soft magnetic characteristics and high saturation magnetic flux density, it is more desirable to consider as the range of $5 \leq M \leq 20$ and $10 \leq Q \leq 30$ at at%.

[0010] What is necessary is just to use suitably the existing thin film coating technology, such as a spatter and vacuum evaporationo, in order to create the magnetic film which consists of the above-mentioned alloy. As a sputtering system, the existing things, such as RF two-poles spatter, DC spatter, magnetron sputtering, a trilateral spatter, an ion beam spatter, and an opposite target type spatter, can be used. As an approach of adding O (oxygen) in the soft magnetism alloy film, the reactant spatter which performs a spatter in the mixed-gas (Ar+O2) ambient atmosphere which mixed O2 gas, or the approach of carrying out the spatter of the multicomponent target using the chip of the oxide (HfO2 etc.) of Element M in Ar ambient atmosphere or an Ar+O2 mixed-gas ambient atmosphere is effective in inert gas, such as Ar. Moreover, it can also manufacture in an Ar+O2 mixed-gas ambient atmosphere using the multicomponent target which has arranged various pellets, such as the elements M, such as rare earth elements, or Element T, on the target of Co.

[0011] Furthermore, in soft magnetism alloy film tissue, a fine crystal phase may be fcc structure, or may be body-centered cubic structure (bcc structure), and you may be the mixed organization which makes a subject the amorphous phase in which other parts contain Co and Element T including both the fine crystal phase of fcc structure, and the fine crystal phase of bcc structure. When it has such an organization and has said presentation, this alloy film has uniaxial magnetic anisotropy in the field of a crystal, and that anisotropy field is more than 10 Oe, and it can carry out specific resistance to more than 400micro ohm-cm by the higher thing more than 200micro ohm-cm. Moreover, the diameter of average crystal grain at this time is

30nm or less, and in order to acquire better magnetic properties, it is more desirable [a diameter] that it is 7nm or less.

[0012]

[Example]

(1) Using the membrane formation RF two-poles sputtering system, using the multicomponent target which has arranged the various pellets of each element, such as the element M of this invention, or Element T, at Co target, the sputter was performed in the mixed-gas ambient atmosphere of Ar+0.1-1.0%O₂, and sputter time amount was adjusted so that thickness might be set to about 2 micrometers. The main sputter conditions are shown below.

preliminary exhaust air: -- 1x10⁻⁶ or less Torrs RF input: -- 200WAr gas pressure: -- 6 - 8x10⁻³Torr substrate: -- a glass substrate (indirect water cooling)

(2) After heat treatment membrane formation, in order to improve membranous soft magnetic characteristics, annealing treatment which holds for 60 - 360 minutes in a 300-600-degree C temperature requirement, and is annealed all over a non-magnetic field or a magnetic field in a vacuum heating furnace was performed.

(3) the presentation of a measurement profit **** alloy magnetic film was searched for with EPMA (Electron Probe Micro Analysis), ICP (Inductive CoupledPlasma), the inert gas fusion infrared absorption method, etc.

[0013] (Trial 1) The value (μ') of the real part of complex permeability in 500MHz of the above-mentioned alloy magnetic film and the value (μ'') of the imaginary part of the complex permeability in 500MHz were measured first. Moreover, specific resistance (ρ) was measured by 4 terminal method. The measurement result of the permeability (μ' , μ'') and specific resistance (ρ) to the content and Hf content in a thin film sample (A, B, C, D, E, F, G) (Co+Fe), and O content of the Co-Fe-Hf-O system manufactured by the aforementioned approach is shown in the triangular composition diagram shown in drawing 1. From the result shown in drawing 1, specific resistance becomes high as the concentration of Hf and O becomes high, in connection with this, the value of Q ($=\mu'/\mu''$) becomes high, and the loss by the RF becomes small. Therefore, the sample of A, B, and C shown in drawing 1 is suitable as an antenna or a flat-surface mold magnetic cell (a transformer, inductor). Moreover, in use near 500MHz, since the value of μ'' is high, loss in a high frequency band will be high, and is suitable for the sample of E, F, and G as a wave absorber. However, the application partition by the aforementioned presentation is not absolute, and if the frequency band and thickness to be used change, of course in connection with it, it changes.

[0014] Next, the mimetic diagram of a high-resolution transmission electron microscope photograph of the alloy film of the presentation which becomes Co46.5Fe17.5Hf14.4O21.6 is shown in drawing 2. Moreover, as a result of performing electron diffraction and an X diffraction about this sample in addition to this, it became clear that this film served as overly detailed crystal grain of body-centered cubic structure with a particle size of about 3-5nm from the amorphous phase (field shown in drawing 2 with a slash) which exists in a grain boundary so that it may be surrounded. The X diffraction image in the condition immediately after membrane formation of the Co-Fe-Hf-O film in various Co(es) and the presentation ratio of Fe (as-depo.) is shown in drawing 3. Moreover, all over drawing, the value of μ' in 100MHz was also shown collectively.

Fe55Hf 11O34 and Co65Hf 12O23 are the examples of a comparison among drawing. It turns out that the small peak of bcc (110) and the halo which shows AMORUFASU near 2 theta= 47 degree are observed, and it consists of a bcc phase and an amorphous phase at Fe55Hf 11O34. If Co is added to this, the diffraction line of bcc (110) will become broadcloth gradually, and the broadcloth diffraction line which shows a hcp phase will appear. In Co65Hf 12O23 which permuted all Fe(s) by Co, the minute diffraction line and minute halo from a hcp phase have appeared, it is guessed that this sample consists of a detailed hcp phase and a detailed amorphous phase, the value of μ' is small and sufficient soft magnetic characteristics are not obtained. From these results, the soft magnetism alloy for RFs of this invention has the detailed crystalline structure immediately after membrane formation, and, as for an amorphous phase, it turns out [of all organizations] further that 30 - 80% (area %) is more preferably occupied 30% or more.

[0015] Moreover, the result of having measured frequency dependent [of permeability] is shown in drawing 4 about the sample of the presentation which becomes Co46.5Fe17.5Hf14.4O21.6. It became clear that more suitable than an ingredient this sample was Q**2 also in 1GHz, and it was [in / conventionally / a GHz band] low loss as a core of a flat-surface mold magnetic cell (a transformer, inductor) and an antenna. Moreover, since μ'' is higher than the ingredient of a Fe-M-O system in a GHz band, the sample of this example is suitable also as a member of the wave absorber in a GHz band.

furthermore, drawing 5 -- Co44.3Fe19.1Hf 14.5O22.1 -- μ' of the sample of a presentation, and μ' -- frequency dependent [of '] is shown. This sample is in the condition immediately after forming membranes in a static magnetic field, and permeability is as a result of [of the direction of a hard axis (hard axis)] measurement. μ' is almost fixed to 1GHz, μ'' is also stopped low, in 100MHz, it is 61 and figure of merit Q is 2.9 also in 1GHz so that clearly from drawing 5 . The saturation magnetization of this sample was 1.1T, and specific resistance (ρ) was 1400micro ohm-cm and a very high value. Moreover, he is a value also with a bigger natural resonance frequency than 1GHz, and it is thought that the value of 2GHz or more is shown. In addition, the sample of the presentation which was shown in drawing 5 as an example of a comparison and which becomes Fe61Hf13O26 performs heat treatment of 400 degree-Cx 3 hours in a static magnetic field, and although μ' is high, μ'' is also high and remains in Q= 26 and a low value in 100MHz.

[0016] The superresolution TEM (Transmission Electron Microscopy) image of the film of the presentation [in / in drawing 6 (A) / the condition immediately after membrane formation] which becomes Fe55Hf11O34, Drawing 6 (B) shows the component-analysis result of the minute field by EDX (EnergyDispersive X-ray Spectroscopy) of the film of the presentation which becomes Fe55Hf11O34. The superresolution TEM image of the film of the presentation [in / in drawing 7 (A) / the condition immediately after membrane formation] which becomes Co44.3Fe19.1Hf14.5O22.1, and drawing 7 (B) show the

component-analysis result of the minute field by EDX of the film of a presentation which becomes Co44.3Fe19.1Hf14.5O22.1. It turns out that the film of the presentation which consists of a TEM image of drawing 6 (A) Fe55Hf11O34 consists of an amorphous phase (number 2 in drawing) between detailed bcc crystal grain (number 1 in drawing) with a particle size of 10nm or less, and a grain. Although it is guessed from the result of the component analysis of drawing 6 (B) that Hf and O element are contained also in a bcc phase, it turns out that Hf in an amorphous phase and O concentration are high compared with Hf in a crystal phase, and O concentration. Moreover, similarly, although the film of the presentation which becomes Co44.3Fe19.1Hf14.5O22.1 also has the mixed phase organization of a detailed bcc phase and an amorphous phase, the diameter of bcc crystal grain is 5nm or less, and it is known by that it is very detailed compared with the particle size of the film of the presentation which becomes Fe55Hf11O34. The inside of the crystal phase from the component-analysis result of the minute field by EDX and amorphous Aiuchi are Co:Fe=7:3 about, and the peak of Hf and O has amorphous Aiuchi larger than the inside of a crystal phase, and it is thought also in the film of the presentation which becomes Co44.3Fe19.1Hf14.5O22.1 that Hf and O are contained in an amorphous phase at high concentration.

[0017] Drawing 8 compares the magnetization curve of the sample of the presentation which becomes Co44.3Fe19.1Hf14.5O22.1 with the sample of the presentation which becomes Fe61Hf13O26. The curve of A shows the magnetization curve of the direction of an easy axis (easy axis) among drawing, and the curve of B shows the magnetization curve of the direction of a hard axis. The anisotropy fields Hk of the sample of the presentation which becomes Co44.3Fe19.1Hf14.5O22.1 are 4.8 kA/m, it is about 4 times the magnitude of the sample of the becoming presentation Fe61Hf13O26, and the anisotropy energy Ku is also large so that more clearly than drawing. Moreover, it turns out that the direction of the sample of the presentation which the value of the angular dispersion alpha 90 of the anisotropy measured with the B-H marker also becomes Co44.3Fe19.1Hf14.5O22.1 is small, and strong uniaxial magnetic anisotropy is given by permuting the great portion of Fe by Co. Consequently, it is thought that frequency characteristics have been improved as drawing 4 and drawing 5 showed.

[0018] Next, while manufacturing the various alloy film of a presentation which is different from the above by the presentation system concerning this invention by the approach equivalent to the above and measuring the value (μ') of the real part of complex permeability and the value (μ'') of imaginary part in 500MHz about each alloy film sample, the crystal structure and the diameter of average crystal grain which have been specified as a result of performing electron diffraction and an X diffraction are indicated to Table 1.

[0019]

[Table 1]

膜組成	μ'	μ''	結晶構造	平均粒径
(Co _{0.9} Fe _{0.1}) ₆₇ Zr ₁₃ O ₂₀	250	120	fcc + bcc	4~6nm
(Co _{0.7} Fe _{0.3}) ₆₀ Ti ₁₅ O ₂₅	110	40	bcc	3~5nm
(Co _{0.75} Fe _{0.25}) ₆₂ Nb ₁₄ O ₂₄	70	40	bcc	5~7nm
(Co _{0.71} Fe _{0.29}) ₆₆ Ta ₁₃ O ₂₁	60	40	bcc	5~7nm
(Co _{0.8} Fe _{0.2}) ₆₀ Mo ₁₅ O ₂₅	70	30	bcc	5~8nm
(Co _{0.73} Fe _{0.27}) ₅₈ W ₁₆ O ₂₆	70	30	bcc	5~8nm
(Co _{0.68} Fe _{0.32}) ₆₀ Hf ₁₅ O ₁₉ N ₆	90	20	bcc	4~6nm
(Co _{0.72} Fe _{0.28}) ₅₉ Hf ₁₆ O ₂₀ C ₅	310	180	bcc	5~8nm
(Co _{0.72} Fe _{0.28}) ₅₉ Hf ₁₅ O ₁₉ B ₇	100	30	bcc	4~6nm
(Co _{0.67} Fe _{0.33}) ₅₇ Hf ₁₇ O ₂₆	70	30	fcc	3~5nm
(Co _{0.85} Fe _{0.15}) ₅₉ Hf ₁₆ O ₂₅	100	30	fcc	3~5nm
(Co _{0.8} Fe _{0.2}) ₅₇ Hf ₁₆ O ₂₇	60	10	fcc	3~5nm
(Co _{0.7} Fe _{0.3}) ₅₈ Hf ₁₄ O ₂₅ Cr ₃	110	20	bcc	3~5nm
(Co _{0.7} Fe _{0.3}) ₆₁ Hf ₁₆ O ₂₀ Al ₃	130	20	bcc	3~5nm

[0020] From the above properties, the soft magnetism alloy concerning this invention persons of the hybrid model of the fine crystal of a Fe-M-O system and an amorphous phase like the soft magnetism alloy which is carrying out patent application previously since specific resistance is high. There is the description with little eddy current loss, uniaxial magnetic anisotropy is still several times as larger as the soft magnetism alloy of a Fe-M-O system, and since the natural resonance frequency is moving to the high-frequency band side more, it is clear that natural resonance loss in a GHz band can be reduced.

[0021] Drawing 9 compares real part μ' of the complex initial permeability of the film of a Fe-Hf-O system, and the film of a Co-Fe-Hf-O system, and the frequency characteristics of figure of merit Q ($=\mu'/\mu''$) with the main alloy system soft magnetism thin films known until now. Although the conventional soft magnetism thin film of μ' near 1MHz is expensive, since specific resistance (ρ) is small, μ' falls with the increment in a frequency by loss by the eddy current. On the other hand, although 1-10MHz μ' in a low frequency field J' of the film of the Fe-Hf-O system of high resistivity is comparatively low, to 100MHz or more, it is almost regularity and it turns out above about 40MHz that it becomes higher than the conventional soft magnetism thin film. Moreover, in the film of the presentation which has strong uniaxial magnetic anisotropy in addition to high specific resistance and which becomes Co44.3Fe19.1Hf14.5O22.1, although it falls about to 170 as a value of μ' , frequency characteristics [almost flat / to 1GHz] are shown. The condition immediately after forming membranes here, while 11OFe62Hf27 film impresses a static magnetic field, and 13OFe61Hf26 film are heat-treated among a static magnetic field after membrane formation among a non-field, and all are as a result of [of the direction of a hard axis] measurement. On the other hand also in Q value, the film of a Fe-Hf-O system and the film of a Co-Fe-Hf-O system show a high value in a high-frequency field dozens of MHz or more. By the film of the presentation which becomes Co44.3Fe19.1Hf14.5O22.1 especially, it is 2.9 also in 61 or 1GHz in 100MHz. Thus, the film of a Fe-Hf-O system and the film of a Co-Fe-Hf-O system have the soft magnetic characteristics which were excellent in the large frequency band of MHz-GHz.

[0022] The first example of structure of the flat-surface mold magnetic cell (inductor) which used the magnetic film of the soft magnetism alloy of said presentation for drawing 10 (a) and (b), and was created is shown. In the inductor B of this example, the spiral-like flat-surface coils 2 and 2 are formed in both sides of a substrate 1, each coils 2 and 2 and a substrate side are covered, an insulator layer 3 is formed, a magnetic film 4 is covered on each insulator layer 3, and a part for the core of coils 2 and 2 is electrically connected through the through hole 5 formed in the central part of a substrate 1. Moreover, the terminal 6 is taken out from the coils 2 and 2 of both sides of a substrate 1 by the way outside the substrate 1, respectively. In the inductor B of this configuration, an inductor is constituted between a terminal 6 and 6 by inserting the flat-surface coils 2 and 2 with magnetic films 4 and 4 through an insulator layer 3, respectively.

[0023] Said substrate 1 consists of a substrate, a substrate of Si wafer, or a resin substrate etc. which consists of a ceramic ingredient. When it constitutes a substrate 1 from a ceramic ingredient, various kinds of things, such as an alumina, a zirconia, silicon carbide, silicon nitride, aluminum nitride, a steatite, a mullite, a cordylite, forsterite, and a spinel, can be chosen suitably, and can be used, but in order to bring coefficient of thermal expansion close to the coefficient of thermal expansion of Si, heat electric conductivity is large and it is desirable to use aluminum nitride also with large flexural strength etc.

[0024] the flat-surface coil 2 -- from right conductivity metallic materials, such as copper, silver, gold, aluminum, or these alloys, -- becoming -- an inductance, a direct-current superposition property, size, etc. -- responding -- electric -- a serial -- length -- or it can arrange suitably through an insulator layer horizontally. Moreover, a transformer can consist of forming two or more flat-surface coils 2 in juxtaposition. Furthermore, the flat-surface coil 2 can be created in various kinds of configurations by carrying out photo etching after forming a conductive layer on a substrate. What is necessary is just to use proper approaches, such as press sticking by pressure, plating, metallizing, vacuum deposition, sputtering, ion plating, and the screen-stencil calcinating method, as the film production approach of a conductive layer. The insulator layer 3 is formed in order to prevent flowing with a magnetic film 4 and short-circuiting at the time of the energization to the flat-surface coil 2. As for an insulator layer 3, it is desirable to use what consists of minerals film, such as high polymer films, such as polyimide, SiO₂, glass, and hard carbon film. This insulator layer 3 is formed by approaches, such as the approach of calcinating after paste printing, a hot-dipping method, thermal spraying, gaseous-phase plating, vacuum deposition, sputtering, and ion plating. The magnetic film 4 consists of film of the soft magnetism alloy of a presentation explained previously.

[0025] The outstanding inductance is shown while contributing to small lightweight-ization of a flat-surface mold magnetic cell, since the inductor B constituted like the above has the magnetic film 4 which has the magnetic properties which are lightweight and were excellent in small and a thin shape.

[0026] Drawing 11 shows the second example of structure of the inductor constituted using the magnetic film of the soft magnetism alloy of said presentation. In the inductor C of this example, the laminating of an oxide film 11, a magnetic film 12, and the insulator layer 13 is carried out one by one on a substrate 10, the flat-surface coil 14 is formed on an insulator layer 13, the flat-surface coil 14 and an insulator layer 13 are covered, an insulator layer 15 is formed, and the magnetic film 16 is formed on the insulator layer 15.

[0027] Said substrate 10 consists of an ingredient equivalent to the substrate 1 of a previous example, a magnetic film 12 consists of an ingredient equivalent to the magnetic film 4 of a previous example, and an insulator layer 13 consists of an ingredient equivalent to the insulator layer 3 of a previous example. Said oxide film 11 can be formed by heating and

oxidizing Si wafer thermally, when the substrate of for example, Si wafer is used for a substrate 10. However, even if this oxide film 11 is not indispensable and it omits it, it does not interfere. The outstanding inductance is shown like the inductor B of an example previously explained also in the inductor C of the configuration of this example, and it is small and lightweight and contributes to small lightweight-ization of a flat-surface mold magnetic cell. Moreover, in the example mentioned above, although the example of a flat-surface mold magnetic cell (inductor) was shown, it is also possible to prepare the upstream and secondary coil and to use as a transformer for example.

[0028] Drawing 12 shows an example of the wave absorber 22 which comes to form the magnetic film 20 of the soft magnetism alloy concerning this invention in the whole surface of the substrate sheet 21, and the magnetic film 20 is formed in this example in the shape of [which consists of an alloy of a system explained previously] a sheet. Moreover, drawing 13 is what made the wave absorber of drawing 12 double layer structure, the three-layer laminating of the substrate sheet 21 equipped with the magnetic film 20 is carried out, and the wave absorber 25 is constituted. Although the magnetic films 20, 20, and 20 which carry out a laminating in this configuration are formed from the soft magnetism alloy of a presentation explained previously, respectively, it sees and is suitable for them from the field of electromagnetic wave absorptivity that make the 90 degrees of the directions of the uniaxial magnetic anisotropy of each magnetic films 20, 20, and 20 cross by turns, and they carry out a laminating.

[0029]

[Effect of the Invention] Since the soft magnetism alloy of this invention is an alloy which uses as a principal component Co which consists of a specific presentation mentioned above and a specific presentation ratio as explained above, and it is the soft magnetism alloy in which it has high saturation magnetic flux density, high specific resistance is realized, and the outstanding permeability is shown. Since the value of Q in a GHz band does not become large but a core with little loss can be offered, it contributes to the formation of small lightweight of magnetic cells, such as a thin film transformer, a core for the magnetic heads, a thin film inductor, and a switching element, and high performance-ization greatly. Moreover, as for the diameter of crystal grain of an alloy, it is desirable that it is 7nm or less, and it can acquire in that case more good magnetic properties.

[0030] Moreover, what was shown with the empirical formula which becomes $xMyQzXwZs$ ($Co1-cTc$) is high in the real part of permeability also in the high frequency band which can realize high specific resistance, maintaining saturation magnetic flux density highly, and attains to GHz, since it can control imaginary part in moderate magnitude, does not make small the value of Q in a high frequency band, and can offer a core with little loss. Furthermore, if it is the presentation of the range concerning this invention, while being able to carry out the anisotropy field of owner Perilla frutescens (L.) Britton var. crispa (Thunb.) Decne. for uniaxial magnetic anisotropy to more than 10 Oe into the field of an alloy, specific resistance can be carried out more than 200micro ohm-cm or more than 400micro ohm-cm.

[0031] Next, if it is the flat-surface mold magnetic cell (a transformer, inductor) equipped with the core which consists of a soft magnetism alloy of said presentation, a wave absorber, and an antenna, use in a GHz band is also possible and what has a good absorption property can be offered [in / for what was excellent in the property with little loss in a GHz band in the inductor and the antenna / a GHz band] in a wave absorber.

[Translation done.]

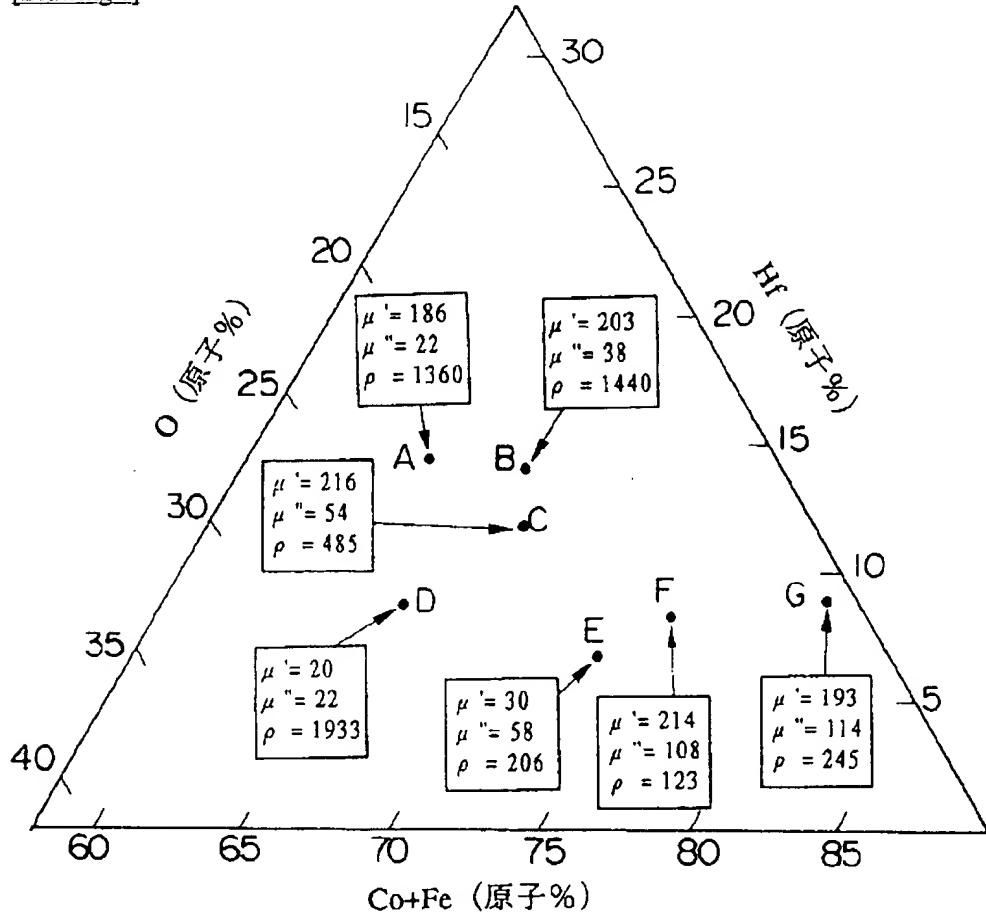
* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

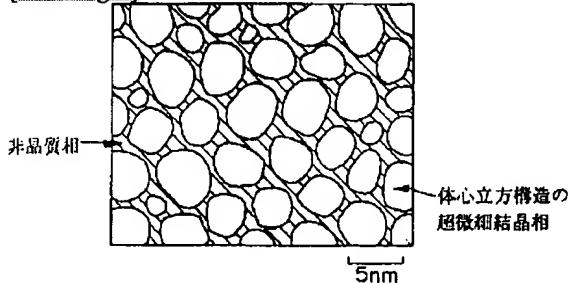
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

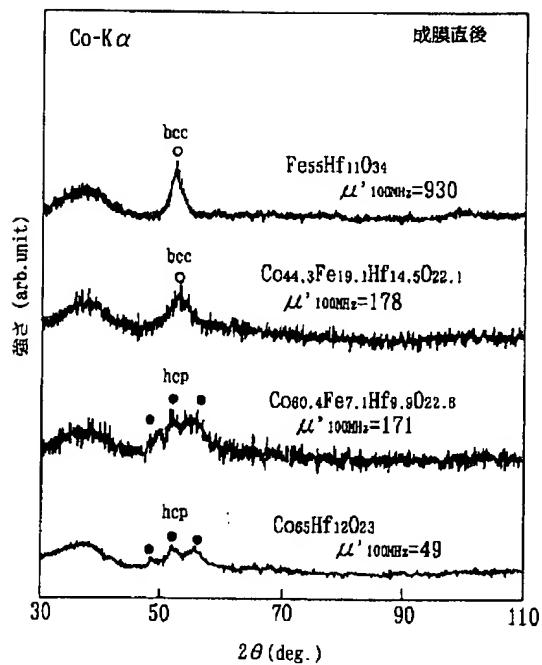
[Drawing 1]



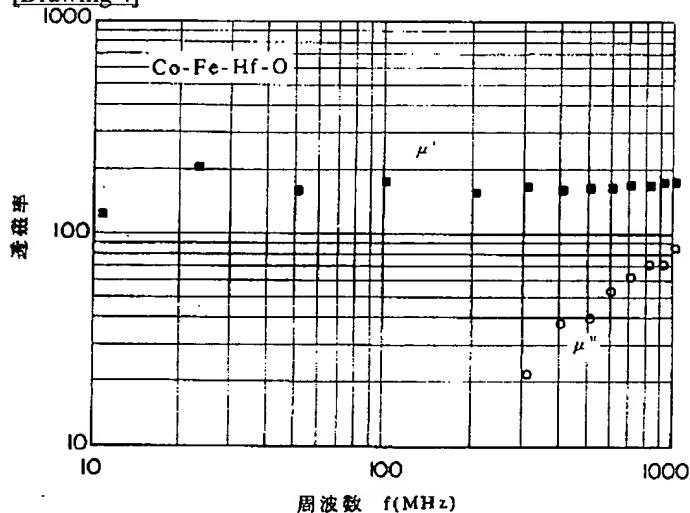
[Drawing 2]



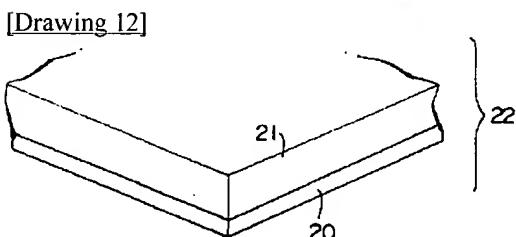
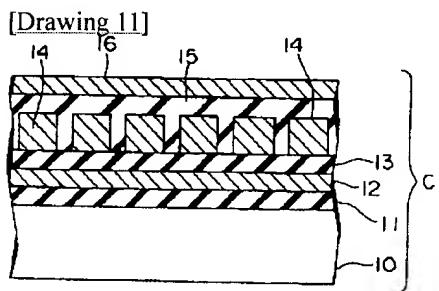
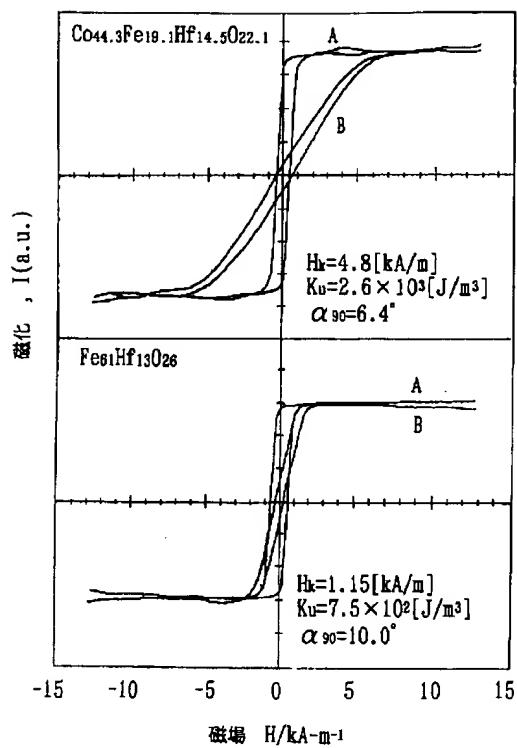
[Drawing 3]



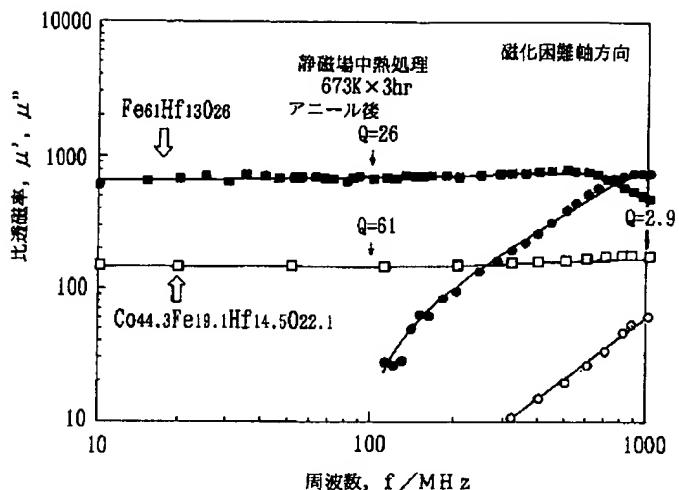
[Drawing 4]



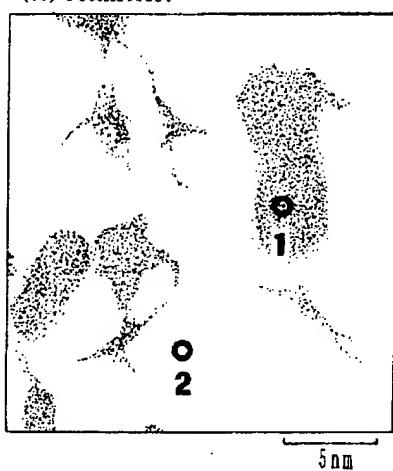
[Drawing 8]



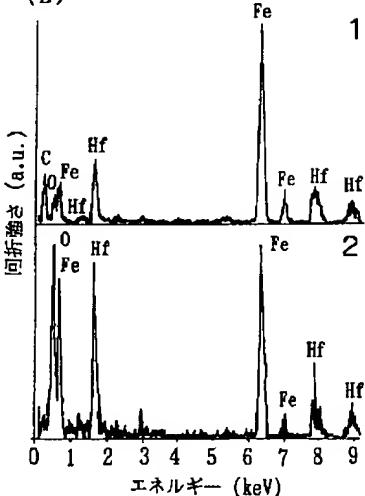
[Drawing 5]



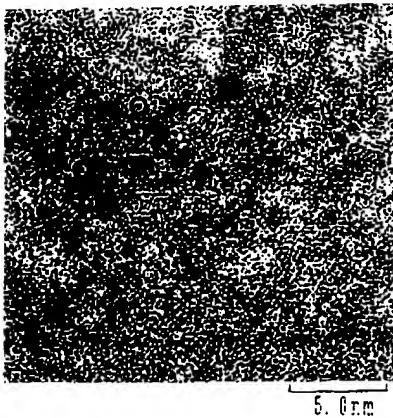
[Drawing 6]

(A) Fe₅₅Hf₁₁O₃₄

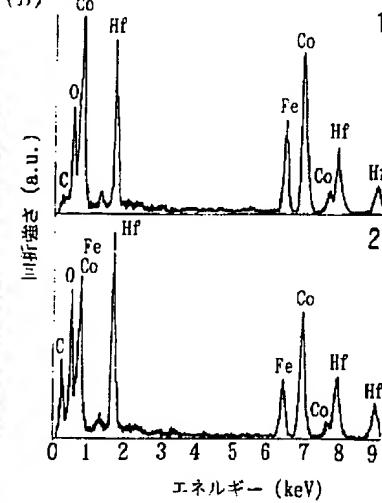
(B)



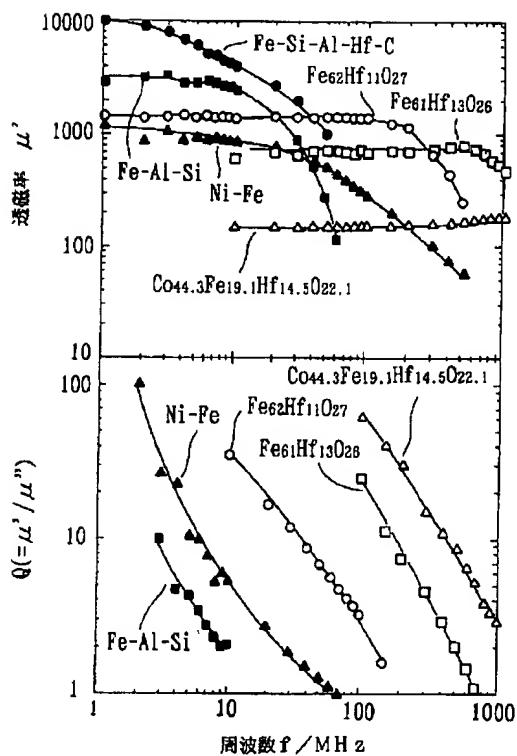
[Drawing 7]

(A) Co_{44.3}Fe_{19.1}Hf_{14.5}O_{22.1}

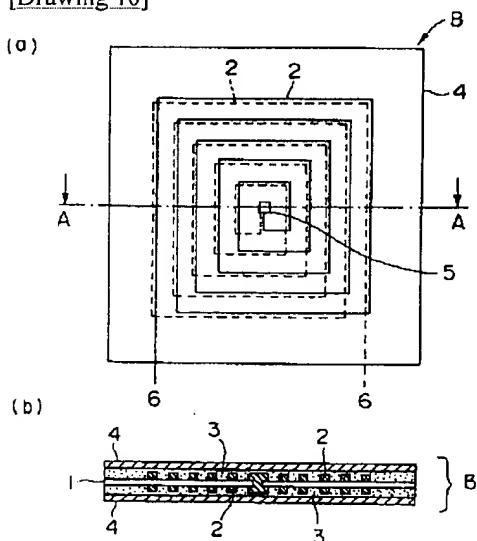
(B)



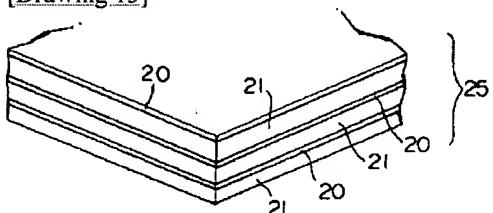
[Drawing 9]



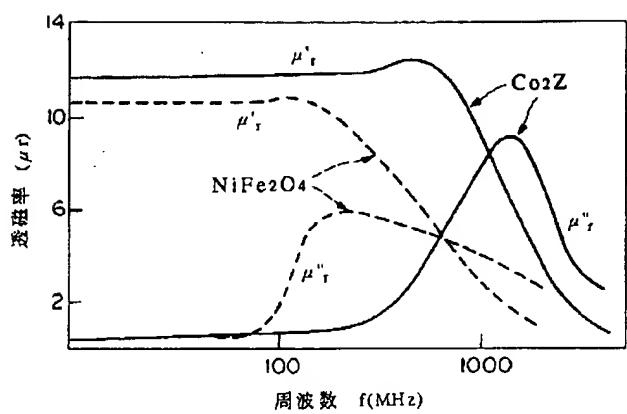
[Drawing 10]



[Drawing 13]



[Drawing 14]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-25530

(43)公開日 平成10年(1998)1月27日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 22 C	19/07		C 22 C 19/07	C
H 01 F	1/00		H 01 F 5/00	F
	1/16		H 01 Q 17/00	
	5/00		H 01 F 1/00	C
// H 01 Q	17/00		1/16	A

審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 11 頁)

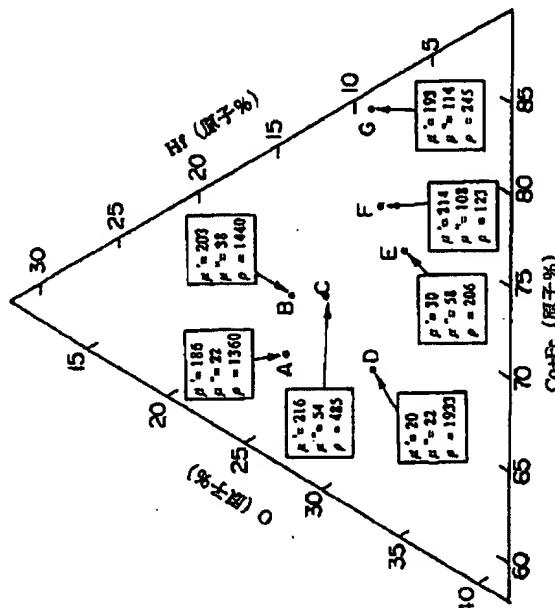
(21)出願番号	特願平8-41202	(71)出願人	000010098 アルプス電気株式会社 東京都大田区雪谷大塚町1番7号
(22)出願日	平成9年(1997)2月25日	(72)発明者	大澤 久美子 東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平8-37963	(72)発明者	畠内 隆史 東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社内
(32)優先日	平8(1996)2月26日	(72)発明者	長谷川 実也 東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 志賀 正武 (外2名)
特許法第30条第1項適用申請有り 平成8年12月20日 開催の「電気学会研究会・マグネティックス研究会」において文書をもって発表			最終頁に続く

(54)【発明の名称】高周波用軟磁性合金とそれを用いた平面型磁気素子、アンテナおよび電波吸収体

(57)【要約】

【課題】 本発明は、高周波用などの磁性材料として高い比抵抗を有し、高周波数帯域で透磁率が高い軟磁性合金を提供すること、およびそれを用いた平面型磁気素子、アンテナ、電波吸収体を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、Coを主成分とし、さらに、Fe、Ni、Pd、Mn、Alより選択された一種または二種以上の元素Tを主要成分とする面心立方構造または体心立方構造もしくは両者が混合した平均結晶粒径30nm以下の結晶相と、それら結晶相を取り囲むTi、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、Wと希土類元素から選ばれる一種または二種以上の元素M、O、および元素Mの酸化物の少なくとも一種以上と、Feと元素Tを含む強磁性の非晶質相とを主体としてなるものである。

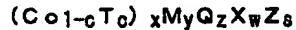


【特許請求の範囲】

【請求項1】 Co を主成分とし、さらに、 Fe 、 Ni 、 Pd 、 Mn 、 Al より選択された一種または二種以上の元素 T を主要成分とする面心立方構造または体心立方構造もしくは両者が混合した平均結晶粒径30nm以下の結晶相と、それら結晶相を取り囲む Ti 、 Zr 、 Hf 、 Nb 、 Ta 、 Mo 、 W と希土類元素から選ばれる一種または二種以上の元素 M 、 O 、および元素 M の酸化物の少なくとも一種以上と、 Fe と元素 T を含む強磁性の非晶質相とを主体としてなることを特徴とする高周波用軟磁性合金。

【請求項2】 平均結晶粒径が7nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の高周波用軟磁性合金。

【請求項3】 前記高周波用軟磁性合金が、下記の組成からなることを特徴とする請求項1記載の高周波用軟磁性合金。



ただし、 T は Fe 、 Ni 、 Pd 、 Mn 、 Al から選ばれた一種または二種以上の元素であり、 M は Ti 、 Zr 、 Hf 、 Nb 、 Ta 、 Mo 、 W と希土類元素から選ばれた一種または二種以上の元素であり、 Q は O 、 N 、 C 、 B から選ばれた一種または二種以上の元素であり、 X は Si もしくは Cr のうちの一種または二種の元素であり、 Z は Al 、 Ag と白金族の元素のうちの一種または二種以上の元素であり、組成比を示す。は、 $0.05 \leq c \leq 0.5$ 、 $y = z$ で、 $3 \leq y \leq 30$ 、 $7 \leq z \leq 40$ 、 $0 \leq w \leq 20$ 、 $0 \leq s \leq 20$ の関係を満足し、残部は x と不可避不純物である。

【請求項4】 前記組成比 y と z が a で $5 \leq y \leq 20$ 、 $10 \leq z \leq 30$ であることを特徴とする請求項3記載の高周波用軟磁性合金。

【請求項5】 前記元素 T が Fe であることを特徴とする請求項3記載の高周波用軟磁性合金。

【請求項6】 前記高周波用軟磁性合金の結晶面内に一軸磁気異方性を有し、その異方性磁界が10Oe以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の高周波用軟磁性合金。

【請求項7】 比抵抗が $200 \mu\Omega \cdot cm$ 以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の高周波用軟磁性合金。

【請求項8】 比抵抗が $400 \mu\Omega \cdot cm$ 以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の高周波用軟磁性合金。

【請求項9】 前記高周波用軟磁性合金の共鳴周波数が2GHz以上であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の高周波用軟磁性合金。

【請求項10】 前記高周波用軟磁性合金は、成膜直後において非晶質相が全組織の30%以上の面積を占めていることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の高周波用軟磁性合金。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載の高周波用軟磁性合金から磁心が構成されてなることを特徴とする平面型磁気素子。

【請求項12】 請求項1～10のいずれかに記載の高周波用軟磁性合金を要素として含むことを特徴とするアンテナ。

【請求項13】 請求項1～10のいずれかに記載の高周波用軟磁性合金を要素として含むことを特徴とする電波吸収体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高周波数帯域で高い透磁率を示し、低損失の高周波用軟磁性合金とそれを用いた平面型磁気素子（トランス、インダクタ）、アンテナおよび電波吸収体に関する。

【0002】

【従来の技術】 磁気素子の小型化、高性能化に伴い、高い飽和磁束密度を有する上に、数百MHz以上の周波数帯域における透磁率が高く、高い比抵抗を有する軟磁性合金が求められている。従来、高い飽和磁束密度をもつ磁性材料として Fe あるいは Fe を主成分とする合金が多く知られているが、スパッタ法などの成膜技術によりこれらの Fe 系合金の磁性膜を作成すると、飽和磁束密度は高いものの保磁力が大きく、また比抵抗が小さくなってしまい良好な軟磁気特性を得ることは困難であった。また、高周波数における透磁率低下の原因の一つに渦電流の発生による損失がある。この高周波透磁率の低下の一因である渦電流損失を防ぐために、薄膜化および薄膜の高抵抗化を図ることが望まれている。しかしながら、磁気特性を保ったまま比抵抗を高めることは非常に難しく、センダストやアモルファス合金などの合金系の軟磁性薄膜の比抵抗は、数十～百数十 $\mu\Omega \cdot cm$ 程度と小さく、少なくとも0.5T（テスラ）以上の飽和磁束密度を確保しながら比抵抗を高めた軟磁性合金が求められている。また、合金を薄膜として得る場合には、磁歪の発生などの影響により良好な軟磁気特性を得ることはさらに困難である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このような背景から本発明者らは、 Fe ～ M ～ O 系（ただし、元素 M は4a、5a族元素、あるいは希土類元素のうちの少なくとも一種またはそれらの混合物を示し、 $50 \leq Fe \leq 70$ 、 $5 \leq M \leq 30$ 、 $10 \leq O \leq 30$ （40）の組成を有する）の軟磁性材料を開発し、特開平6-316748号明細書において特許出願している。この系の軟磁性材料によれば、比抵抗が高い（ $215.3 \sim 133709 \mu\Omega \cdot cm$ ）ので高周波領域における渦電流損失が少なく、高周波領域において高い透磁率を得ることができ、飽和磁束密度が0.5T以上の高い値（0.7～1.5T前後）を得ることができ、保磁力も低い（0.8～4.0

〇e) ものであった。ところが、一般的に透磁率を表すには、透磁率の実数部 (μ') と透磁率の虚数部 (μ'') の2つの値があり、トランス、インダクタやアンテナの用途には実数部の値が高く、虚数部の値は低いことが望まれるが、Fe-M-O系の軟磁性合金薄膜にあっては数百MHz以上の高周波帯域では透磁率の実数部 (μ') の値を高い値にすることができるものの、透磁率の虚数部が透磁率の実数部の値を超えるように大きくなり、(透磁率の実数部) / (透磁率の虚数部) の値、即ち、(μ') / (μ'') で表されるQ(性能係数)の値が1を下回るようになり、損失が大きくなる問題がある。

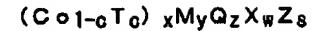
【0004】この種のバルク材料としてBa₃Co₂Fe₅₄O₄₁(一般にはCo₂Zなどと表記する)などの組成式で表されるマグネットランバイトが高周波領域で高いQ値を示すことが知られているが、このものにあっても図14に示すように1GHzの高周波領域ではQの値が1となり、それ以上の高周波帯域では損失が増大する問題がある。これに対して、通信関係の分野(パソコンハンディホンシステム:PHS)などにおいては、GHz帯域がより一層利用される傾向にある。また、現在のところ部品としては空芯のインダクタが利用されているが、占有面積が大きく、磁性薄膜をコアに用いることによって小型化するニーズがあり、また将来的にはさらに高いQ値を持つ材料に対する要求が高まっていくと考えられる。また、アンテナ材料においても同様の状況にある。電波吸収体としては、吸収したい電波の周波数帯域で透磁率の虚数部 (μ'') が高いことが望まれるが、図14に示す従来材料では1GHzから上の帯域で透磁率の虚数部の値が急激に低下する傾向にあり、このような従来材料ではGHz帯域の電波吸収体に適していない問題がある。

【0005】本発明は前記課題を解決するためになされたもので、高周波用などの磁性材料として高い比抵抗を有し、高周波数帯域で透磁率が高い軟磁性合金を提供すること、およびそれを用いた平面型磁気素子、電波吸収体、アンテナを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の高周波用軟磁性合金は、Coを主成分とし、Fe、Ni、Pd、Mn、Alより選択された一種または二種以上の元素Tを主要成分とする面心立方構造または体心立方構造もしくは両者が混合した平均結晶粒径30nm以下の結晶相と、それら結晶相を取り囲むTi、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、Wと希土類元素から選ばれる一種または二種以上の元素M、O、および元素Mの酸化物の少なくとも一種以上と、Feと元素Tを含む強磁性の非晶質相とを主体としてなるものである。本発明においては合金の平均結晶粒径を7nm以下としたものである。本発明は、前記高周波用軟磁性合金を下記の組成からなるものとしたも

のである。



ただし、TはFe、Ni、Pd、Mn、Alから選ばれた一種または二種以上の元素であり、MはTi、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、Wと希土類元素から選ばれた一種または二種以上の元素であり、QはO、N、C、Bから選ばれた一種または二種以上の元素であり、XはSiもしくはCrのうちの一種または二種の元素、ZはAu、Agと白金族の元素のうちの一種または二種以上の元素であり、組成比を示すcは、0.05≤c≤0.

5、y、z、w、sはat%で、3≤y≤30、7≤z≤40、0≤w≤20、0≤s≤20の関係を満足し、残部はxと不可避不純物である。

【0007】本発明は、前記組成において、前記組成比yとzをat%で5≤y≤20、10≤z≤30とするさらに好ましい。本発明は、前記元素TをFeとするより好ましい。本発明においては、前記高周波用軟磁性合金の結晶面内に一軸磁気異方性を有し、その異方性磁界を10Oe以上としたものである。本発明においては、比抵抗を200μΩ·cm、あるいは比抵抗を400μΩ·cmとした。本発明においては、前記高周波用軟磁性合金の共鳴周波数を2GHz以上としたものである。本発明においては、前記高周波用軟磁性合金は、成膜直後において非晶質相が全組織の30%以上の面積を占めているものである。また、上記高周波用軟磁性合金は、該合金の磁心を備えた平面型磁気素子、アンテナ、電波吸収体として好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明についてさらに詳細に説明する。本発明の高周波用軟磁性合金において、Coと元素Tは主成分であり、CoとFeとNiは磁性を担う元素である。特に高飽和磁束密度を得るために、CoとFeの含有量は多いほど好ましいが、CoとFeの含有量を少なくし過ぎると飽和磁束密度が小さくなってしまう。また、Coには一軸磁気異方性を大きくする作用がある。Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、Wから選ばれる一種または二種以上の元素と、希土類元素(すなわち、周期表の3a族に属するSr、Y、あるいは、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどのランタノイド)から選ばれる一種または二種以上の元素である元素Mは、軟磁気特性と高抵抗を両立するために必要なものである。これらは酸素と結合し易く、結合することで酸化物を形成する。この酸化物の含有量を調整することによって比抵抗を高めることができる。一方、本願発明の組成範囲とするならば、高い比抵抗を得ることができ、比抵抗を高めることで渦電流損失を低減することができ、高周波透磁率の低下を抑制でき、高周波特性を改善できる。

【0009】次に、元素T(Fe、Ni、Pd、Mn、

A1から選ばれた一種または二種以上の元素)は、Coの面心立方構造(fcc構造)を安定化する。また、元素Z(Au、Agと白金族の元素(Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)のうちの一種または二種以上の元素)は本願発明合金の耐食性を向上させるが、その含有量が20at% (原子%)を超えると軟磁気特性(透磁率)が劣化する。良好な軟磁気特性を確保しつつ高い飽和磁束密度を維持するためには、at%で3≤M≤30、7≤Q≤40、0≤X≤20、0≤Z≤20の範囲とすることが好ましい。また、さらに、良好な軟磁気特性と高い飽和磁束密度を確実に得るためにには、at%で5≤M≤20、10≤Q≤30の範囲とすることがより好ましい。

【0010】上記合金からなる磁性膜を作成するには、スパッタ、蒸着など既存の薄膜形成技術を適宜使用すればよい。スパッタ装置としてはRF二極スパッタ、DCスパッタ、マグネットロンスパッタ、三極スパッタ、イオンビームスパッタ、対向ターゲット式スパッタなどの既存のものを使用することができる。軟磁性合金膜中にO(酸素)を添加する方法としては、Arなどの不活性ガス中にO₂ガスを混合した(Ar+O₂)混合ガス雰囲気中でスパッタを行なう反応性スパッタ、あるいは、元素Mの酸化物(HfO₂など)のチップを用いた複合ターゲットをAr雰囲気中、あるいはAr+O₂混合ガス雰囲気中でスパッタする方法が有効である。また、Coのターゲット上に希土類元素などの元素Mあるいは元素Tなどの各種ペレットを配置した複合ターゲットを用いて、Ar+O₂混合ガス雰囲気中で製作することもできる。

【0011】さらに、軟磁性合金膜の組織において、微細結晶相はfcc構造であっても、体心立方構造(bcc構造)であっても良く、また、fcc構造の微細結晶相とbcc構造の微細結晶相の両方を含み、その他の部分はCoと元素Tを含む非晶質相を主体とする混合組織であっても良い。そのような組織を有し、前記組成を有する場合、この合金膜は結晶の面内に一軸磁気異方性を有し、その異方性磁界が10Oe以上であり、比抵抗を200μΩ·cm以上、より高いものでは400μΩ·cm以上とすることができます。また、このときの平均結晶粒径は、30nm以下であり、より良好な磁気特性を得るために、7nm以下であることがより好ましい。

【0012】

【実施例】

(1) 成膜

高周波二極スパッタ装置を用いて、Coターゲットに本発明の元素Mまたは元素Tなどの各元素の各種ペレットを配置した複合ターゲットを用い、Ar+O₂ 1~1.0%O₂の混合ガス雰囲気中でスパッタを行ない、膜厚が約2μmになるようにスパッタ時間を調整した。主な

スパッタ条件を以下に示す。

予備排気: 1×10⁻⁶Torr以下

高周波入力: 200W

Arガス圧: 6~8×10⁻³Torr

基板: ガラス基板(間接水冷)

(2) 热処理

成膜後、膜の軟磁気特性を改善するため、真空加熱炉中で、無磁場あるいは磁場中で300~600°Cの温度範囲で60~360分間保持し徐冷するアニール処理を行なった。

(3) 測定

得られた合金磁性膜の組成を、EPMA(Electron Probe Micro Analysis)、ICP(Inductive Coupled Plasma)、不活性ガス融解赤外線吸収法などにより求めた。

【0013】(試験1)まず、上記合金磁性膜の500MHzにおける複素透磁率の実数部の値(μ')と500MHzにおける複素透磁率の虚数部の値(μ'')を測定した。また、比抵抗(ρ)を4端子法により測定した。図1に示す三角組成図に、前記の方法で製造したCo—Fe—Hf—O系の薄膜試料(A、B、C、D、E、F、G)における(Co+Fe)含有量とHf含有量とO含有量に対する透磁率(μ'、μ'')と比抵抗(ρ)の測定結果を示す。図1に示す結果から、HfとOの濃度が高くなるに従って比抵抗が高くなり、これに伴ってQ(=μ'/μ'')の値が高くなり、高周波での損失は小さくなる。従って図1に示したA、B、Cの試料は、アンテナや平面型磁気素子(トランジスタ、インダクタ)として好適である。また、E、F、Gの試料は500MHz付近の使用ではμ''の値が高いので高周波帯域での損失が高いことになり、電波吸収体として好適である。ただし、前記の組成による応用区分は絶対的なものではなく、使用する周波数帯域や膜厚が変化すれば、それに伴って変わってくるのは勿論である。

【0014】次に、Co46.5Fe17.5Hf14.4O21.6なる組成の合金膜の、高分解能透過型電子顕微鏡写真的模式図を図2に示す。また、これに加えてこの試料について電子線回折、X線回折を行なった結果、この膜は3~5nm程度の粒径の体心立方構造の超微細な結晶粒と、それを取り囲むように粒界に存在する非晶質相(図2に斜線で示す領域)からなっていることが判明した。図3に、種々のCo、Feの組成比率におけるCo—Fe—Hf—O膜の、成膜直後(a-s-depo.)の状態でのX線回折像を示す。また、図中には100MHzにおけるμ'の値も併せて示した。図中、Fe55Hf11O34、Co65Hf12O23は比較例である。Fe55Hf11O34には、bcc(110)の小さいピークと、2θ=47°付近にアモルファスを示すハローが観察され、bcc相とアモルファス相からなることがわかる。これ

にCoを加えていくと、bcc (110) の回折線は徐々にブロードになり、hcp相を示すブロードな回折線が現れる。Feを全てCoで置換したCo65Hf12O23では、hcp相からの微小な回折線とハローが現れており、この試料は微細なhcp相とアモルファス相からなると推察され、 μ' の値は小さく、十分な軟磁気特性は得られない。これらの結果から、本発明の高周波用軟磁性合金は、成膜直後に微細な結晶組織を有しており、さらにアモルファス相は全組織の30%以上、より多くは30~80% (面積%) を占めていることがわかる。

【0015】また、Co46.5Fe17.5Hf14.4O21.6なる組成の試料について、透磁率の周波数依存性を測定した結果を図4に示す。この試料は、1GHzにおいてもQ=2であり、従来材料よりもGHz帯域において低損失であり、従って平面型磁気素子 (トランス、インダクタ)、アンテナの磁心として好適であることが判明した。また、この例の試料は、Fe-M-O系の材料よりもGHz帯域において μ'' が高いので、GHz帯域における電波吸収体の部材としても好適である。さらに、図5にCo44.3Fe19.1Hf14.5O22.1なる組成の試料の μ' 、 μ'' の周波数依存性を示す。この試料は、静磁界中で成膜した直後の状態であり、透磁率は磁化困難軸 (hard axis) 方向の測定結果である。図5から明らかなように、 μ' は1GHzまでほぼ一定であり、 μ'' も低く抑えられており、性能係数Qは100MHzで6.1であり、1GHzにおいても2.9である。この試料の飽和磁化は1.1Tで、比抵抗(ρ)は1400 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ と非常に高い値であった。また、自然共鳴周波数も1GHzよりも大きな値であり、2GHz以上の値を示しているものと思われる。なお、比較例として図5に示したFe61Hf13O26なる組成の試料は、静磁界中で400°C×3時間の熱処理を施したものであり、 μ' は高いものの μ'' も高く、100MHzにおいてQ=2.6と低い値にとどまっている。

【0016】図6 (A) は、成膜直後の状態におけるFe55Hf11O34なる組成の膜の高分解TEM (Transmission Electron Microscopy) 像、図6 (B) は、Fe55Hf11O34なる組成の膜のEDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) による微小領域の組成分析結果を示したものであり、図7 (A) は、成膜直後の状態におけるCo44.3Fe19.1Hf14.5O22.1なる組成の膜の高分解TEM像、図7 (B) は、Co

44.3Fe19.1Hf14.5O22.1なる組成の膜のEDXによる微小領域の組成分析結果を示したものである。図6 (A) のTEM像より、Fe55Hf11O34なる組成の膜は、粒径10nm以下の微細なbcc結晶粒 (図中番号1) と、粒間のアモルファス相 (図中番号2) からなることがわかる。図6 (B) の組成分析の結果から、bcc相中にもHf、O元素が含まれていることが推察されるが、アモルファス相中のHf、O濃度が結晶相中のHf、O濃度に比べて高くなっていることがわかる。また、Co44.3Fe19.1Hf14.5O22.1なる組成の膜も同様に、微細なbcc相とアモルファス相の混相組織を有しているが、bcc結晶粒径は5nm以下であり、Fe55Hf11O34なる組成の膜の粒径に比べて非常に微細になっていることがわかる。EDXによる微小領域の組成分析結果からは、結晶相内もアモルファス相内もおよそCo:Fe=7:3であるが、HfとOのピークはアモルファス相内の方が結晶相内より大きく、Co44.3Fe19.1Hf14.5O22.1なる組成の膜においても、HfおよびOはアモルファス相中に高濃度に含まれていると考えられる。

【0017】図8は、Co44.3Fe19.1Hf14.5O22.1なる組成の試料の磁化曲線を、Fe61Hf13O26なる組成の試料と比較したものである。図中、Aの曲線は、磁化容易軸 (easy axis) 方向の磁化曲線を示し、Bの曲線は磁化困難軸方向の磁化曲線を示す。図より明らかなように、Co44.3Fe19.1Hf14.5O22.1なる組成の試料の異方性磁界 H_k は4.8kA/mで、Fe61Hf13O26なる組成の試料の約4倍の大きさであり、異方性エネルギー K_u も大きくなっている。また、B-Hトレーサーにて測定した異方性の角度分散 α_{90} の値もCo44.3Fe19.1Hf14.5O22.1なる組成の試料の方が小さくなっている。また、Feの大部分をCoで置換することにより強い一軸磁気異方性が付与されていることがわかる。その結果、図4、図5で示したように周波数特性が改善されたものと考えられる。

【0018】次に、本発明に係る組成系で前記とは異なる組成の各種合金膜を前記と同等の方法で製造し、各合金膜試料について500MHzにおける複素透磁率の実数部の値 (μ') と虚数部の値 (μ'') を測定するとともに、電子線回折、X線回折を行った結果特定できた結晶構造と平均結晶粒径を表1に記載する。

【0019】

【表1】

膜組成	μ'	μ''	結晶構造	平均粒径
(Co _{0.9} Fe _{0.1}) ₆₇ Zr ₁₃ O ₂₀	250	120	fcc+bcc	4~6nm
(Co _{0.7} Fe _{0.3}) ₆₀ Ti ₁₅ O ₂₅	110	40	bcc	3~5nm
(Co _{0.75} Fe _{0.25}) ₆₂ Nb ₁₄ O ₂₄	70	40	bcc	6~7nm
(Co _{0.71} Fe _{0.29}) ₆₆ Ta ₁₈ O ₂₁	80	40	bcc	5~7nm
(Co _{0.8} Fe _{0.2}) ₆₀ Mo ₁₅ O ₂₅	70	30	bcc	5~8nm
(Co _{0.73} Fe _{0.27}) ₅₈ W ₁₅ O ₂₆	70	30	bcc	5~8nm
(Co _{0.58} Fe _{0.32}) ₆₀ Hf ₁₅ O ₁₉ N ₆	90	20	bcc	4~6nm
(Co _{0.72} Fe _{0.28}) ₅₉ Hf ₁₆ O ₂₀ C ₅	310	180	bcc	5~8nm
(Co _{0.72} Fe _{0.28}) ₅₉ Hf ₁₅ O ₁₉ B ₇	100	30	bcc	4~6nm
(Co _{0.67} Fe _{0.33}) ₅₇ Hf ₁₇ O ₂₆	70	30	fcc	3~5nm
(Co _{0.85} Fe _{0.15}) ₅₉ Hf ₁₆ O ₂₅	100	30	fcc	3~5nm
(Co _{0.8} Fe _{0.2}) ₅₇ Hf ₁₅ O ₂₇	60	10	fcc	3~5nm
(Co _{0.7} Fe _{0.3}) ₅₈ Hf ₁₄ O ₂₅ Cr ₉	110	20	bcc	3~5nm
(Co _{0.7} Fe _{0.3}) ₆₁ Hf ₁₆ O ₂₀ Al ₅	130	20	bcc	3~5nm

【0020】以上のような特性から、本発明に係る軟磁性合金は、Fe-M-O系の微細結晶とアモルファス相との混合型の、本発明者らが先に特許出願している軟磁性合金と同様に比抵抗が高いために、渦電流損失が少ない特徴があり、さらに、Fe-M-O系の軟磁性合金よりも一軸磁気異方性が数倍大きく、自然共鳴周波数がより高周波数帯域側に移動しているので、GHz帯域での自然共鳴損失を低減できていることが明らかである。

【0021】図9は、Fe-Hf-O系の膜およびCo-Fe-Hf-O系の膜の複素初透磁率の実数部 μ' と性能係数Q($=\mu'/\mu''$)の周波数特性を、これまでに知られている主な合金系軟磁性薄膜と比較したものである。従来の軟磁性薄膜は、1MHz付近での μ' は高いが比抵抗(ρ)が小さいため、渦電流による損失により μ' は周波数の増加とともに低下する。これに対して、高抵抗率のFe-Hf-O系の膜は、1~10MHzの比較的低周波領域における μ' は低いものの、100MHz以上までほとんど一定であり、約40MHz以上では、従来の軟磁性薄膜より高くなることがわかる。また、高い比抵抗に加えて強い一軸磁気異方性を有するCo44.3Fe19.1Hf14.5O22.1なる組成の膜においては、 μ' の値としては170程度に低下するが、1GHzまでほぼフラットな周波数特性を示している。ここで、Fe62Hf11O27膜は、静磁界を印加しながら成膜した直後の状態、Fe61Hf13O26膜は、無磁界中成膜

後に静磁界中熱処理したものであり、いずれも磁化困難軸方向の測定結果である。一方Q値においても、Fe-Hf-O系の膜およびCo-Fe-Hf-O系の膜は、数十MHz以上の高周波数領域において高い値を示す。特に、Co44.3Fe19.1Hf14.5O22.1なる組成の膜では、100MHzにおいて61、1GHzにおいて2.9である。このように、Fe-Hf-O系の膜およびCo-Fe-Hf-O系の膜は、MHz~GHzの広い周波数帯域において優れた軟磁気特性を有する。

【0022】図10(a)、(b)に、前記組成の軟磁性合金の磁性膜を用いて作成された平面型磁気素子(インダクタ)の第一の構造例を示す。この例のインダクタにおいては、基板1の両面にスパイラル状の平面コイル2、2が形成され、各コイル2、2と基板面を覆って絶縁膜3が設けられ、各絶縁膜3の上に磁性膜4が被覆され、基板1の中央部分に形成したスルーホール5を介してコイル2、2の中心部分が電気的に接続されている。また、基板1の両面のコイル2、2からそれぞれ端子6が基板1の外方に露出している。この構成のインダクタにおいては、平面コイル2、2をそれぞれ絶縁膜3を介して磁性膜4、4で挟むことにより、端子6、6間にインダクタが構成されるようになっている。

【0023】前記基板1は、セラミック材料からなる基板、Siウェハの基板あるいは樹脂基板などからなる。セラミック材料で基板1を構成する場合は、アルミナ、

ジルコニア、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミニウム、ステアタイト、ムライト、コージライト、フォルステライト、スピネルなどの各種のものを適宜選択して用いることができるが、熱膨張率をS1の熱膨張率に近づけるために、熱電導率が大きく、曲げ強度も大きい窒化アルミニウムなどを用いることが好ましい。

【0024】平面コイル2は、銅、銀、金、アルミニウムあるいはこれらの合金などの良導電性金属材料からなり、インダクタンス、直流量特性、サイズなどに応じて、電気的に直列に、縦にあるいは横に絶縁膜を介して適宜配置することができる。また、平面コイル2を並列的に複数設けることでトランスを構成できる。さらに、平面コイル2は、導電層を基板上に形成後、フォトエッチングすることにより各種の形状に作成できる。導電層の製膜方法としては、プレス圧着、メッキ、金属浴射、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、スクリーン印刷焼成法などの適宜の方法を用いれば良い。絶縁膜3は、平面コイル2への通電時において、磁性膜4と導通してショートすることを防止するために設けられている。絶縁膜3は、ポリイミドなどの高分子フィルム、SiO₂、ガラス、硬質炭素膜などの無機質膜からなるものを用いることが好ましい。この絶縁膜3は、ペースト印刷後に焼成する方法、溶融メッキ法、浴射、気相メッキ、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどの方法により形成される。磁性膜4は、先に説明した組成の軟磁性合金の膜から構成されている。

【0025】前記の如く構成されたインダクタは、小型かつ薄型で軽量であり、優れた磁気特性を有する磁性膜4を有しているので、平面型磁気素子の小型軽量化に寄与するとともに、優れたインダクタンスを示す。

【0026】図11は、前記組成の軟磁性合金の磁性膜を用いて構成されたインダクタの第二の構造例を示す。この例のインダクタCにおいては、基板10の上に酸化膜11と磁性膜12と絶縁膜13とが順次積層され、絶縁膜13上に平面コイル14が形成され、平面コイル14と絶縁膜13を覆って絶縁膜15が形成され、絶縁膜15上に磁性膜16が形成されている。

【0027】前記基板10は先の例の基板1と同等の材料からなり、磁性膜12は先の例の磁性膜4と同等の材料からなり、絶縁膜13は先の例の絶縁膜3と同等の材料からなる。前記酸化膜11は、基板10に例えばSiウェハの基板を用いた場合に、Siウェハを加熱して熱酸化することにより形成できる。ただし、この酸化膜11は必須のものではなく、省略しても差し支えない。この例の構成のインダクタCにおいても先に説明した例のインダクタBと同様に、優れたインダクタンスを示し、小型かつ軽量であり、平面型磁気素子の小型軽量化に寄与する。また、上述した例においては、平面型磁気素子（インダクタ）の例を示したが、例えば、一次側と二次側のコイルを設けてトランスとして用いることも可能で

ある。

【0028】図12は本発明に係る軟磁性合金の磁性膜20を基板シート21の一面に形成してなる電波吸収体22の一例を示すものであり、この例において磁性膜20は先に説明した系の合金からなるシート状に形成されている。また、図13は図12の電波吸収体を複層構造としたもので、磁性膜20を備えた基板シート21が3層積層されて電波吸収体25が構成されている。この構成において積層する磁性膜20、20、20はそれぞれ先に説明した組成の軟磁性合金から形成されるが、各磁性膜20、20、20の一軸磁気異方性の方向を交互に90°交差させて積層することが電磁波吸収性の面から見て好適である。

【0029】

【発明の効果】以上説明したように本発明の軟磁性合金は、前述した特定の組成と特定の組成比からなるCoを主成分とする合金であり、高い飽和磁束密度を有し、高い比抵抗を実現し、優れた透磁率を示す軟磁性合金であるので、GHz帯域でのQの値が大きくならず、損失の少ない磁心を提供できるので、薄膜トランス、磁気ヘッド用のコア、薄膜インダクタ、スイッチング素子などの磁気素子の小型軽量化、高性能化に大きく寄与するものである。また、合金の結晶粒径は7nm以下であることが好ましく、その場合により良好な磁気特性を得ることができる。

【0030】また、(Co_{1-x}T_x)_xMyQ_zX_wZ_gなる組成式で示されたものは、飽和磁束密度を高く維持しつつ高比抵抗を実現でき、GHzにおいても透磁率の実数部を高く、虚数部を適度な大きさに制御できるので、高周波帯域でのQの値を小さくすることができなく、損失の少ない磁心を提供できる。さらに、本発明に係る範囲の組成であれば、合金の面内に一軸磁気異方性を有しその異方性磁界を100Oe以上とするとができるとともに、比抵抗を200μΩ·cm以上あるいは400μΩ·cm以上にすることができる。

【0031】次に前記組成の軟磁性合金からなる磁心を備えた平面型磁気素子（トランス、インダクタ）、電波吸収体、アンテナであれば、GHz帯域での使用も可能であり、インダクタとアンテナにおいてはGHz帯域での損失の少ない特性の優れたものを、電波吸収体においてはGHz帯域において吸収特性の良好なものを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るFe-Hf-O系の合金膜において、各組成比の飽和磁束密度および/または比抵抗を示す三角組成図である。

【図2】 Co46.5Fe17.5Hf14.4O21.6で示される軟磁性合金膜の高分解能透過型電子顕微鏡写真の模式図である。

【図3】 本発明の実施例および比較例の合金膜におけ

るX線回折の結果を示すグラフである。

【図4】 本発明の実施例の合金膜において透磁率の周波数依存性を示すグラフである。

【図5】 本発明の実施例および比較例の合金膜における透磁率の周波数依存性を示すグラフである。

【図6】 図6 (A) は、Fe 55 Hf 11 O 34なる組成の膜の、成膜直後の状態における高分解TEM像、図6 (B) は、Fe 55 Hf 11 O 34なる組成の膜の、EDXによる微小領域の組成分析結果を示すチャートである。

【図7】 図7 (A) は、Co 44.3 Fe 19.1 Hf 14.5 O 22.1なる組成の膜の、成膜直後の状態における高分解TEM像、図7 (B) は、Co 44.3 Fe 19.1 Hf 14.5 O 22.1なる組成の膜の、EDXによる微小領域の組成分析結果を示すチャートである。

【図8】 本発明の実施例および比較例の合金膜の磁化曲線を示すグラフである。

【図9】 Fe-Hf-O系の膜およびCo-Fe-Hf-O系の膜の複素初透磁率の実数部 μ' と性能係数Q

(= μ' / μ'') の周波数特性を、これまでに報告されている主な合金系軟磁性薄膜と比較した結果を示すグラフである。

【図10】 図10 (a) は本発明に係る平面型磁気素子の第一の例を示す平面図、図10 (b) は図10 (a) のA-A線に沿う断面図である。

【図11】 本発明に係る平面型磁気素子の第二の例を示す断面図である。

【図12】 本発明に係る電磁場吸収シートの第一の例を示す斜視図である。

【図13】 本発明に係る電磁場吸収シートの第二の例を示す斜視図である。

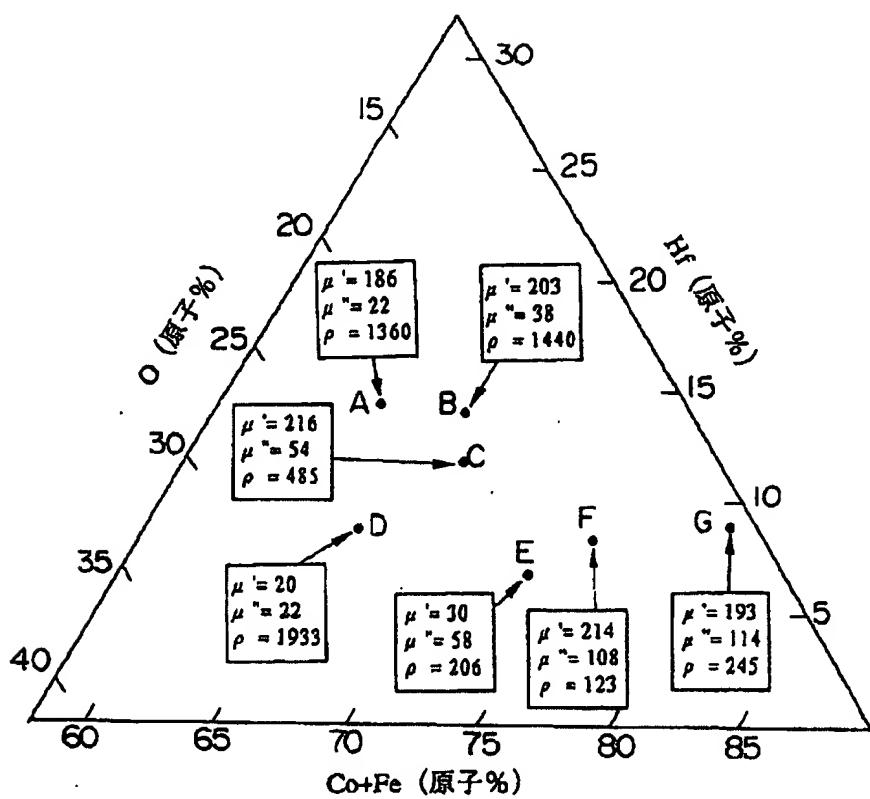
【図14】 従来材料における透磁率の周波数依存性を示すグラフである。

【符号の説明】

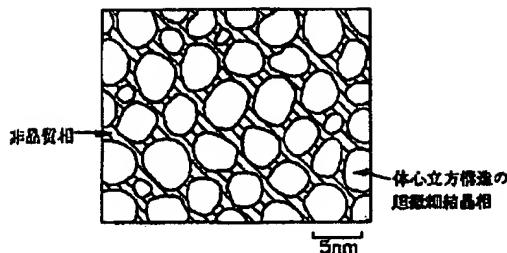
B, C 平面型磁気素子 (インダクタ)、

22, 25 電波吸収体。

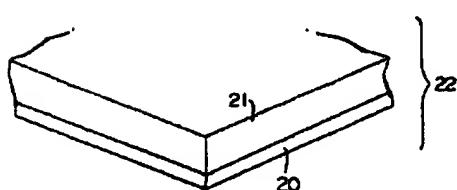
【図1】



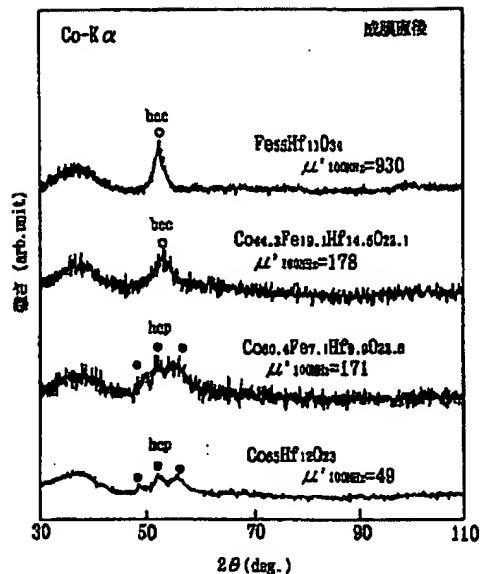
【図2】



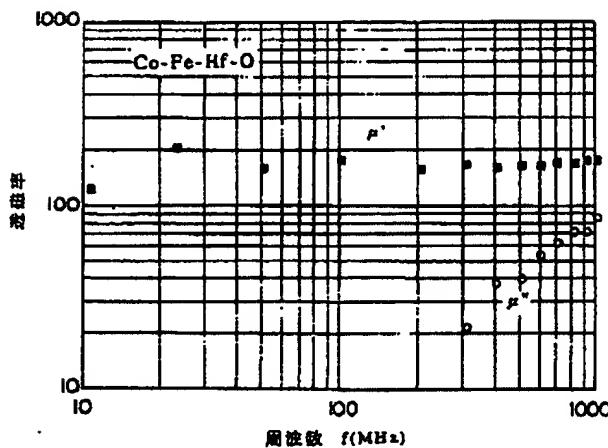
【図12】



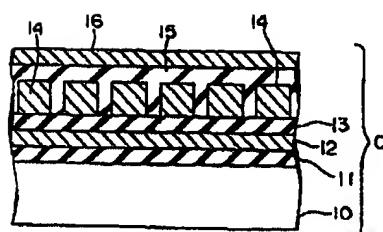
【図3】



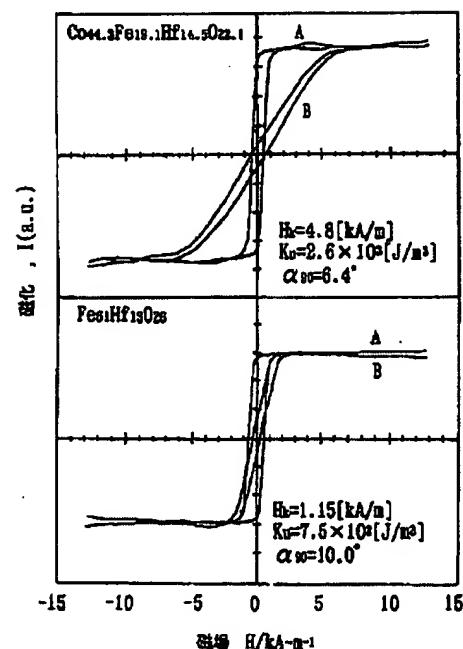
【図4】



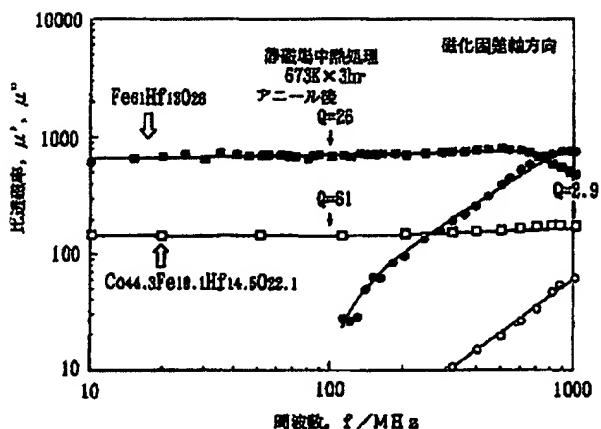
【図11】



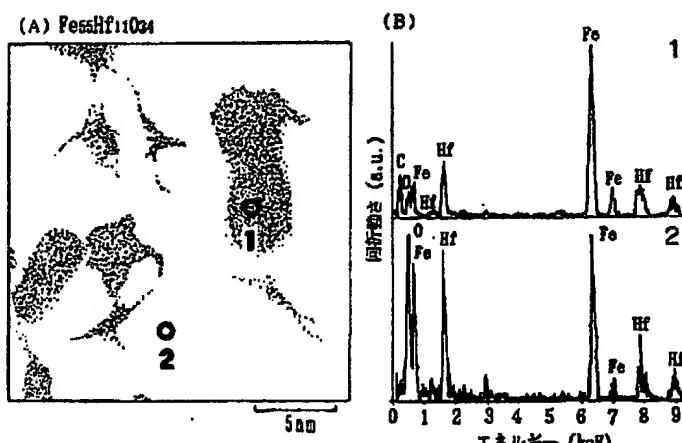
【図8】



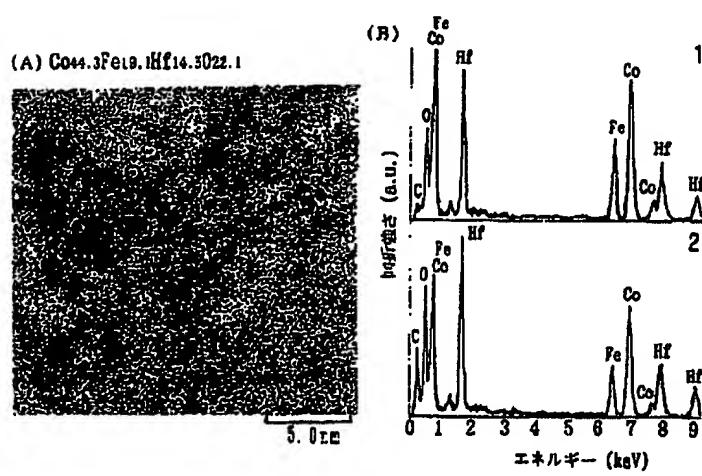
【図5】



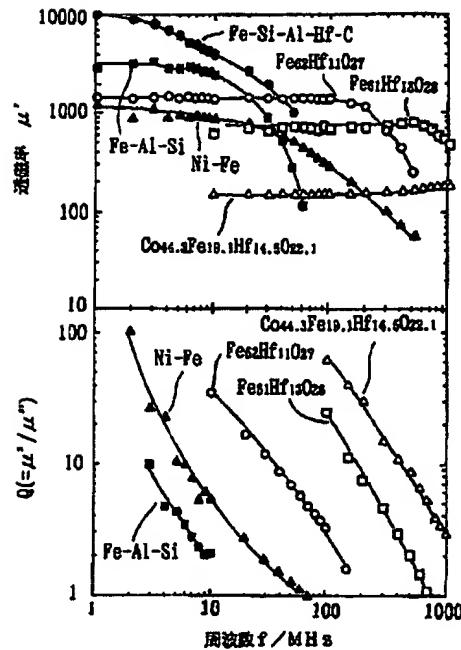
【図6】



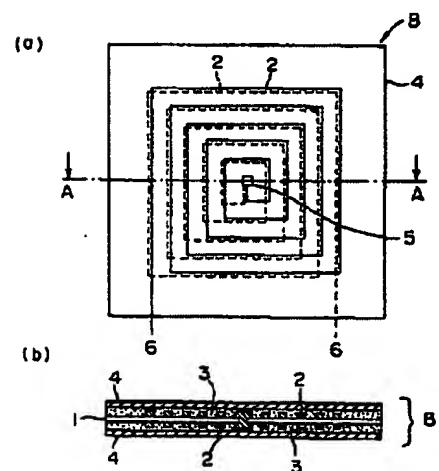
【図7】



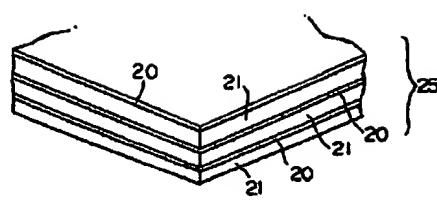
【図9】



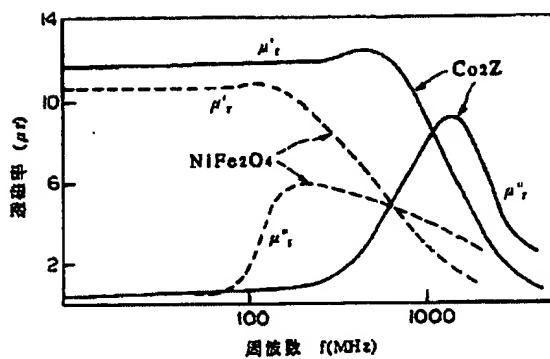
【図10】



【図13】



【図14】



フロントページの続き

(72)発明者 早川 康男
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルブ
ス電気株式会社内

(72)発明者 牧野 彰宏
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルブ
ス電気株式会社内